

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 H05B 33/22, 33/14	A1	(11) 国際公開番号 WO99/53727 (43) 国際公開日 1999年10月21日(21.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01874 (22) 国際出願日 1999年4月8日(08.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/114324 1998年4月9日(09.04.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 細川地潮(HOSOKAWA, Chishio)[JP/JP] 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
<p>(54)Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE</p> <p>(54)発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An organic EL device exhibiting an improved luminescence efficiency and having a structure in which an inorganic nondegenerate semiconductor layer (12) made of an amorphous In-Zn-Al-O material having a band gap energy of 2.9 eV, an organic luminescent layer (14), and a counter electrode (16) are provided in order on a lower electrode (10).</p> <div data-bbox="852 1291 1429 1596"> <p>100 : 有機EL素子</p> <p>16 : 対向電極</p> <p>14 : 有機発光層</p> <p>12 : 無機半導体層</p> <p>10 : 下部電極</p> </div> <p>10 ... LOWER ELECTRODE 12 ... INORGANIC SEMICONDUCTOR LAYER 14 ... ORGANIC LUMINESCENT LAYER 16 ... COUNTER ELECTRODE 100 ... ORGANIC EL DEVICE</p>		



(57)要約

本発明は、発光効率の向上させた有機EL素子を提供するものであり、下部電極10上に、無機非縮退半導体層12、有機発光層14および対向電極16を順序に形成した構造を有し、無機非縮退半導体層12を、バンドギャップエネルギーが2.9 eVの、非晶質材料のIn-Zn-Al-Oでもって形成してある。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロベニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	CM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	IE	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KP	北朝鮮	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KR	韓国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ			PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」とも称する。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光源等に用いて好適な有機EL素子に関する。

背景技術

従来の有機EL素子の一例が、文献1：「特開平1-312873号公報」、文献2：「特開平2-207488号公報」、文献3：「特開平5-41285号公報」および文献4：「特開平6-119973号公報」にそれぞれ開示されている。これらの文献に開示の有機EL素子は、正孔注入層または電子注入層としての無機半導体層と有機発光層とを積層した構造を有している。そして、有機層よりも劣化の少ない無機半導体層を用いることにより、素子の寿命を向上させている。

また、文献1においては無機半導体層の材料として、例えば、非晶質の $Si_{1-X}CX$ で表されるIII-V族やII-V族の非結晶質材料やCuI、CuS、AsおよびZnTeなどの結晶質材料が用いられている。

また、文献3および文献4においては、無機半導体層の材料として、 Cu_2O をはじめとする結晶質の酸化物半導体材料を用いる例が開示されている。

しかしながら、上述の文献1および文献2に開示の有機EL素子にお

いて、CuIなどの結晶質の材料を用いた場合には、通常多結晶の無機半導体層が形成される。多結晶の無機半導体層の表面は、平坦性が悪く、50nm程度以上の凹凸がある。このため、多結晶の無機半導体層上に有機発光層の薄膜を形成した場合、無機半導体層の表面の凸部が、薄膜を突き抜けてしまう場合がある。その場合、無機半導体層と有機発光層上の電極とが短絡して、リーク電流が発生する。また、短絡しなくとも凸部に電界集中が発生するため、リーク電流が発生しやすい。このため、従来の有機EL素子には、発光効率が低下するという問題点があった。

なお、無機半導体層を形成する際には、有機発光層の耐熱温度よりも高い温度（200℃以上）となる。このため、有機発光層は、無機半導体層を形成した後に形成される。

また、文献1および文献2に開示の有機EL素子において用いられているSi_{1-x}C_xの非晶質材料のエネルギーギャップは、2.6eVよりも小さい。に対して、アルミニウム錯体やスチルベン誘導体といった発光体を含む有機発光層のエネルギーギャップは、2.6eVよりも大きい。その結果、有機発光層で生成された励起状態は、無機半導体層へエネルギー移動して失活しやすい。このため、有機EL素子の発光効率が低下するという問題があった。

また、非晶質材料として、シリコン系の材料（α-Si、α-SiC）を用いた場合、ダングリングボンドによる局所準位が、エネルギーバンドギャップ中に 10^{17} cm^{-3} 以上存在する。このため、たとえバンドギャップエネルギーが大きくても、この局在準位のため励起状態が失活する。このため、有機EL素子の発光効率が低下するという問題があった。

また、上述の文献3および文献4において用いられるCu₂Oなどの酸化物導体は結晶質である。Cu₂Oなどの酸化物半導体は、高温で焼成されるため通常多結晶となる。この場合も、文献1および文献2の場合と

同様に、表面の凹凸のためにリーク電流が発生して、発光効率が低下するという問題点があった。

本発明は、上記の問題にかんがみてなされたものであり、発光効率の良い有機EL素子の提供を目的とする。

発明の開示

この目的の達成を図るため、本発明の有機EL素子によれば、第1電極層、無機非縮退半導体層、発光層を含む一層以上の有機層および第2電極層を順次に積層した構造を有し、

無機非縮退半導体層は、非晶質性材料または微結晶材料を含み、かつ、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーを有することを特徴とする。

このように、この発明の有機EL素子によれば、無機非縮退半導体層が非晶質材料または微結晶材料を含む。その結果、無機非縮退半導体層の表面が平坦となる。その結果、表面の凹凸に起因するリーク電流の発生を防止を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

また、この発明の有機EL素子によれば、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きくした。その結果、有機発光層で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層へエネルギー移動して失活することの低減を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを2.7 eV以上6 eV以下の範囲内の値とするのが良い。

前述したように、アルミニウム錯体やスチルベン誘導体を含む有機発光層のエネルギーギャップは、 2.6 eV よりも大きい。このため、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを 2.7 eV 以上とすれば、励起状態の失活の低減を図ることができる。

また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、無機非縮退半導体層を、正孔伝導性とするのが良い。すなわち、無機非縮退半導体層は、正孔注入層として機能しても良い。

また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、無機非縮退半導体層を、電子伝導性とするのが良い。すなわち、無機非縮退半導体層は、電子注入層として機能しても良い。

また、この発明の実施にあたり、無機非縮退半導体層を、Ba（バリウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Yb（イッテルビウム）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Li（リチウム）、Na（ナトリウム）、Cd（カドミウム）、Mg（マグネシウム）、Si（ケイ素）、Ta（タンタル）、Sb（アンチモン）およびZn（亜鉛）の元素うちのいずれか1つ以上の元素含む酸化物または酸化窒化物を主成分とすると良い。

またこの発明の実施にあたり、無機非縮退半導体層を、InおよびZn、In、ZnおよびAl、Al、ZnおよびSb、In、ZnおよびYbならびにIn、ZnおよびTa等の元素の組み合わせのうち、いずれかの元素の組み合わせを含む、酸化物または酸化窒化物とすると良い。

また、この発明において、無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を、 $10^{19}\text{ cm}^{-3} \sim 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とすると良い。

このように、無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を低くすれば、無機半導体が有機発光層中で生成した励起状態と相互作用をする可能性が低くなる。その結果、発光効率の低下を回避することができる。

結晶材料でもって形成すれば、その表面は平坦となる。その結果、表面の凹凸に起因するリーク電流の発生を防止することができる。このため、発光効率が向上する。

なお、無機半導体の状態（例えば、非晶質状態や微結晶状態）は、例えば、X線解析法により検出することができる。

その上、この無機非縮退半導体層 12 は、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーを有する。具体的には、無機非縮退半導体層 12 のバンドギャップエネルギーを $2.7\text{ eV} \sim 6\text{ eV}$ の範囲内の値とすると良い。

このように、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを大きくすれば、有機発光層 14 で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層 12 へエネルギー移動して失活することを防ぐことができる。このため、発光効率が向上する。

なお、バンドギャップエネルギーは、例えば、透過光の吸収端波長を測定することにより求めることができる。

また、無機非縮退半導体層 12 に正孔伝導性を持たせて、無機非縮退半導体層 12 を正孔注入層とすることができる。その場合、下部電極 10 を陽極とし、対向電極 16 を陰極とする。

また、無機非縮退半導体層 12 に電子伝導性を持たせて、無機非縮退半導体層 12 を電子注入層とすることもできる。その場合、下部電極 10 を陰極とし、対向電極 16 を陽極とする。

また、この発明の実施にあたり、無機非縮退半導体層 12 は、例えば、Yb（イッテルビウム）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Zn（亜鉛）、Cd（カドミウム）、Mg（マグネシウム）、Si（ケイ素）、Ta（タンタル）、Sb（アンチモン）およびZn（亜鉛）の元素うちのいずれか1つ以上の元素含む酸化物または酸化窒化物

また、この発明において、無機非縮退半導体層中の局在準位の密度を、 10^{17} cm^{-3} 未満とすると良い。

このように、局在準位の密度を 10^{17} cm^{-3} 未満とすれば、この局在準位による励起状態の失活の低減を図ることができる。

また、この発明において、無機非縮退半導体層をは、Inを主成分として含む酸化物を材料とすると良い。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の有機EL素子における第1の実施の形態についての説明に供する断面図である。図1中、符号10は下部電極である第1電極層を、符号12は無機非縮退半導体層を、符号14は、有機発光層を、符号16は、対向電極としての第2電極層を、符号100は、有機EL素子を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面中、断面を表すハッチングを一部省略する。

まず、図1を参照して、この実施の形態の有機EL素子100の構造について説明する。この有機EL素子100は、第1電極層としての下部電極10、無機非縮退半導体層12、有機発光層14および第2電極層としての対向電極16を順次に積層した構造を有する。

そして、この無機非縮退半導体層12は、非晶質材料または微結晶材料を含む。このように、無機非縮退半導体層12を非晶質材料または微

25 mm×75 mmのガラス基板上に、100 nmの厚さのITO膜を製膜する。このガラス基板とITO膜とを併せて基板とする。続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄する。更に、基板をN₂（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いて30分間洗浄した。実施例1で、この下部電極を陽極とする。

次に、この基板を日本真空社製の蒸着・スパッタ装置のチャンバに設置した。そして、ITO膜上に無機非縮退半導体層をスパッタリング（ICNS）にて製膜した。このスパッタリングにあたっては、InZnO₃、ZnOおよびAl₂O₃の焼結体をターゲットとした。ただし、In、ZnおよびAlに対するIn原子数比を一例として0.6とした。また、In、ZnおよびAlに対するAlの原子数比を一例として0.1とした。

また、スパッタリングにあたっては、チャンバ中に、アルゴンガスと酸素ガスを、（アルゴンガス）／（酸素ガス）の体積比が2.0となるように導入した。そして、スパッタリングにあたっての条件は、チャンバの真空度を 3×10^{-4} Pa、出力を50 W、RF周波数を13.56 MHz、カソード印加電圧を400 Vとした。

実施例1では、無機非縮退半導体層として、In-Zn-Al-Oからなる酸化物層を200 nmの厚さに蒸着した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

続いて、無機非縮退半導体層上に、有機発光層として、電子輸送性の有機化合物である8-ヒドロキシキノリンAl錯体（Alq錯体）を抵抗加熱により60 nmの厚さに蒸着した。

さらに、有機発光層上に、対向電極として、Al:Li合金を抵抗加熱により200 nmの厚さに蒸着した。実施例1では、この対向電極を陰極とする。

を主成分とすると良い。

具体的には、酸化物または酸化窒化物としては、例えば、InおよびZnの組み合わせ、Al、ZnおよびSbの組み合わせ、In、ZnおよびYbの組み合わせ、ならびに、In、ZnおよびTaの組み合わせの元素のうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化窒化物とすると良い。

また、この実施の形態では、無機非縮退半導体層12中のキャリア濃度を、 $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とする。

このように、キャリア濃度を低くすれば、発光効率の低下を回避することができる。

これに対して、キャリア濃度が高い無機半導体、例えばキャリア濃度が 10^{19} よりも高い縮退半導体を用いた場合、キャリアと、有機発光層で生成した励起状態とが相互作用して、発光効率を低下させてしまう。

なお、キャリア濃度は、例えば、ホール効果を用いて測定することができる。

また、この実施の形態では、無機非縮退半導体層12中の局在準位の密度を、 10^{17} cm^{-3} 未満とする。このように、局在準位の密度を 10^{17} cm^{-3} 未満の値とすれば、この局在準位による励起状態の失活の低減を図ることができる。

なお、局在準位の密度は、無機非縮退半導体の電流－電圧－静電容量の関係を調べることにより測定することができる。

また、有機発光層は、正孔伝導性を有することが望ましい。

次に、この発明の実施例1について説明する。

[実施例1]

実施例1の有機EL素子では、下部電極を透明電極とした。

実施例1の有機EL素子を製造するにあたっては、まず、厚さ1mm、

$1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.2 lm/W であった。また、半減寿命は、800時間であった。

[実施例3]

次に、この発明の実施例3について説明する。実施例3の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例3においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Mg-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびMgに対するInの原子数比を0.57～0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびMgに対するMgの原子数比を0.1～0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

実施例3における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.0 eVであった。また、比抵抗は、 $2 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結晶（マイクロクリスタル）であった。

そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.5 lm/W であった。また、半減寿命は、1200時間であった。

[実施例4]

次に、この発明の実施例4について説明する。実施例4の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例4においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Yb-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

以上の工程を経て、実施例 1 の有機 EL 素子を形成した。

実施例 1 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 2.9 eV であった。バンドギャップエネルギーの測定にあたっては、無機非縮退半導体層を構成する酸化物の透過スペクトルを測定し、その吸収端の波長に相当するエネルギーを求めた。

また、無機非縮退半導体層の比抵抗を測定したところ、 $1 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層を X 線回折で測定したところ、無機非縮退半導体層の状態は非晶質であった。

そして、下部電極と対向電極との間に 6 V の電圧を印加して、素子を定電圧駆動した。このときの初期輝度は、 100 cd/m^2 であり、発光効率は 1.2 m/W であった。

また、 7.5 V の電圧を印加した駆動したときの初期輝度は、 170 cd/m^2 であった。そして、半減寿命は、 750 時間であった。なお、半減寿命とは輝度が、初期輝度の半値になるまでに要する時間をいう。

[実施例 2]

次に、この発明の実施例 2 について説明する。実施例 2 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の素子の構造と同様である。ただし、実施例 2 においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Si-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、 In 、 Zn および Si に対する In の原子数比を $0.57 \sim 0.6$ の範囲内の値とした。また、 In 、 Zn および Si に対する Si の原子数比を $0.1 \sim 0.23$ の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例 1 と同一条件とした。

実施例 2 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 2.9 eV であった。また、比抵抗は、 $1 \times$

[実施例 6]

次に、この発明の実施例 6 について説明する。実施例 6 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の素子の構造と同様である。ただし、実施例 6 においては、無機非縮退半導体層として、 In-Ga-Al-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、 In 、 Ga および Al に対する In の原子数比を $0.57 \sim 0.6$ の範囲内の値とした。また、 In 、 Ga および Al に対する Al の原子数比を $0.1 \sim 0.23$ の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例 1 と同一条件とした。

実施例 6 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 2.9 eV であった。また、比抵抗は、 $1 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結晶であった。

そして、 7.5 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.31 m/W であった。また、半減寿命は、 720 時間であった。

[実施例 7]

次に、この発明の実施例 2 について説明する。実施例 2 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の素子の構造と同様である。ただし、実施例 2 においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Ta-O からなる酸化物の層をスパッタリング形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、 In 、 Zn および Ta に対する In の原子数比を $0.57 \sim 0.6$ の範囲内の値とした。また、 In 、 Zn および Ta に対する Ta の原子数比を $0.1 \sim 0.23$ の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例 1 と同一条件とした。

スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびYbに対するInの原子数比を0.57～0.6範囲内の値とした。また、In、ZnおよびYbに対するYbの原子数比を0.1～0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

実施例4における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.1 eVであった。また、比抵抗は、 $3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1.01 m/Wであった。また、半減寿命は、650時間であった。

[実施例5]

次に、この発明の実施例5について説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例2においては、無機非縮退半導体層として、In-Ga-Si-Oからなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、In、GaおよびSiに対するInの原子数比を0.57～0.6の範囲内の値とした。また、In、GaおよびSiに対するSiの原子数比を0.1～0.23の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

実施例5における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.0 eVであった。また、比抵抗は、 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結晶であった。

そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は0.91 m/Wであった。また、半減寿命は、700時間であった。

$10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1.61 m/Wであった。また、半減寿命は、1500時間であった。

[実施例10]

次に、この発明の実施例10について説明する。実施例10の有機EL素子の構造は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例10においては、対向電極を、Al:Liの代わりに、Alで形成した。Alは、仕事関数が4.0 eV以上あるので、耐久性が高い。

また、実施例10においては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-Ba-Oからなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、In、ZnおよびBaに対するInの原子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびBaに対するBaの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とした。また、スパッタリングの出力を20 Wとした。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一条件とした。

実施例10における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、3.0 eVであった。また、比抵抗は、 $4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、7.5 Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は2.11 m/Wであった。また、半減寿命は、3200時間であった。

[実施例11]

次に、この発明の実施例11について説明する。実施例11の有機EL素子の構造は、実施例10の素子の構造と同様である。ただし、実施

実施例 7 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 2.28 eV であった。また、比抵抗は、 $7 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、 7.5 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.21 m/W であった。また、半減寿命は、 450 時間であった。

[実施例 8]

次に、この発明の実施例 8 について説明する。実施例 8 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の素子の構造と同様である。ただし、実施例 8 においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Si-O-N からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

実施例 8 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 3.1 eV であった。また、比抵抗は、 $7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、 7.5 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 1.41 m/W であった。また、半減寿命は、 2000 時間であった。

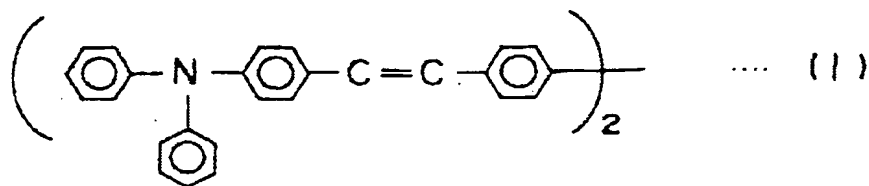
[実施例 9]

次に、この発明の実施例 9 について説明する。実施例 9 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の素子の構造と同様である。ただし、実施例 9 においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Al-O-N からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

実施例 9 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 3.1 eV であった。また、比抵抗は、 $8 \times$

[実施例 12]

次に、この発明の実施例 12 について説明する。実施例 12 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の素子の構造と同様である。ただし、実施例 12 においては、有機発光層として、下記の (1) 式に示す PAVBi を用いた。この PAVBi は、正孔伝導性を有する。



そして、印加電圧 5 V で定電圧駆動したときの初期輝度は 210 cd/m^2 あり、発光効率は 2.31 lm/W であった。また、半減寿命は、1300 時間であった。また、発光光の色は、青緑色であった。

なお、従来は、PAVBi の有機発光層と、オキサジアゾール誘導体の電子注入層とを組み合わせ用いた例が知られている。この組み合わせでは、発光効率は高くなるが、寿命が 50 時間と極めて短い。

(参考例)

次に、この発明の参考例について説明する。参考例の有機 EL 素子の構造は、実施例 12 の素子の構造と同様である。ただし、参考例においては、無機非縮退半導体層としての In-Zn-Si-O を除去している。

そして、5 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 180 cd/m^2 であり、発光効率は 2.01 lm/W であった。また、半減寿命は、800 間であった。

例 11 においては、無機非縮退半導体層として、 In-Zn-Sr-O からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。

スパッタリングにあたっては、 In 、 Zn および Sr に対する In の原子数比を $0.57 \sim 0.6$ の範囲内の値とした。また、 In 、 Zn および Sr に対する Sr の原子数比を $0.1 \sim 0.23$ の範囲内の値とした。その他のスパッタリングの条件は、実施例 1 と同一条件とした。

実施例 11 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 2.8 eV であった。また、比抵抗は、 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非晶質であった。

そして、 7.5 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は 2.4 lm/W であった。また、半減寿命は、 4000 時間であった。

[表 1]

実施例	酸化物	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	バンドギャップ (eV)	状態	効率 (lm/vv)	半減寿命 (時間)
1	In-Zn-Al-O	1×10	2.9	非晶質	1.2	750
2	In-Zn-Si-O	1×10^2	2.9	非晶質	1.2	800
3	In-Zn-Mg-O	2×10	3.0	微結晶	1.5	1200
4	In-Zn-Yb-O	3×10^{-1}	3.1	非晶質	1.0	650
5	In-Ga-Si-O	3×10^{-2}	3.0	微結晶	0.9	700
6	In-Ga-Al-O	1×10	2.9	微結晶	1.3	720
7	In-Zn-Ta-O	7×10	2.8	非晶質	1.2	450
8	In-Zn-Si-O-N	7×10^3	3.1	非晶質	1.4	2000
9	In-Zn-Al-O-N	8×10^2	3.1	非晶質	1.6	1500
10	In-Zn-Ba-O	4×10^{-1}	3.0	非晶質	2.1	3200
11	In-Zn-Sr-O	3×10^{-1}	2.8	非晶質	2.4	4000

0 c d / m²であり、輝度は10 c d / m²であり、発光効率はわずか0.2 l m / Wであった。また、半減寿命はわずか10時間であった。

比較例1および比較例2と、実施例1とを比較すると、無機半導体は、正孔伝導に対する安定性が、有機化合物に比べてはるかに高いことが分かる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きな無機非縮退半導体層は、電子障壁性を有し、かつ、正孔伝導に対する安定性が高いことが分かる。

(比較例3)

次に、比較例3について説明する。比較例3の有機EL素子の構造は、実施例1の構造と同様である。ただし、比較例3では、無機非縮退半導体層として、InZnOを用いている。InZnOのキャリア濃度は、 10^{20} cm^{-3} である。また、比抵抗は、 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と小さい。

そして、6Vの電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は、わずか0.25 l m / Wであった。発光効率が低い理由は、無機非縮退半導体層のキャリア濃度が高いためであると考えられる。

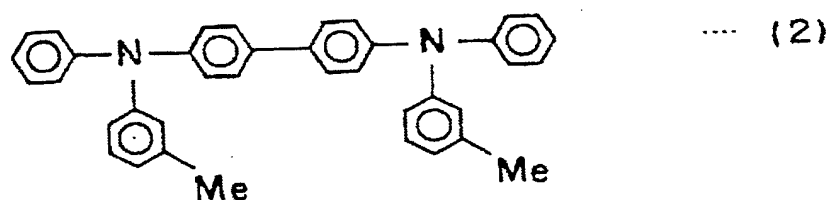
産業上の利用分野

以上、詳細に説明した様に、この発明によれば、無機非縮退半導体層を非晶質材料または微結晶材料でもって形成したので、表面の凹凸に起因するリーク電流の発生の防止を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

また、この発明によれば、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きくした。その結果、有機発光層で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層へエネルギー移動して失活することの低減を図ることができる。このため、発光効率の向上を図ることができる。

(比較例 1)

次に、比較例 1 について説明する。比較例 1 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の構造と同様である。ただし、比較例 1 では、無機非縮退半導体層の代わりに、有機正孔注入材である下記の (2) 式に示す TPD を用いた。



そして、6.5 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 130 cd/m^2 であったが、半減寿命はわずか 120 時間であった。

(比較例 2)

次に、比較例 2 について説明する。比較例 2 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の構造と同様である。ただし、比較例 1 では、無機非縮退半導体層として、正孔伝導性のマイクロクリスタル Si (P- μ C-Si) 層を、プラズマ CVD 法により、厚さ 30 nm で製膜した。

製膜にあたっては、プラズマ CVD 装置を用いて、RF 出力を 800 W、基板温度を 300℃、圧力を 20 mTorr とし、導入ガスとして $\text{SiH}_4 / \text{H}_2\text{B}_2\text{H}_6$ (6000 ppm) を導入した。

比較例 2 における無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーは、2.3 eV であった。また、比抵抗は、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

そして、6 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 12

請 求 の 範 囲

1 第1電極層、無機非縮退半導体層、有機発光層を含む一層以上の有機層および第2電極層を順次に積層した構造を有し、前記無機非縮退半導体層は、非晶質材料または微結晶材料を含み、かつ、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーを有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを2.7 eV～6.0 eVの範囲内の値としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3 請求項1または請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層を、正孔伝導性としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

4 請求項1～請求項3のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層を、電子伝導性としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

5 請求項1～請求項4に記載のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層を、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、SbおよびZnからなる元素のうちいずれかの元素を含む酸化物または酸化窒化物を主成分としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

6 請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記無機非縮退半導体層を、
InおよびZn、

In、ZnおよびAl

Al、ZnおよびSi、

In、ZnおよびSi、

In、ZnおよびTi、

In、ZnおよびSb、

In、ZnおよびYb、

In、ZnおよびTa

の組み合わせのうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化窒化物としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

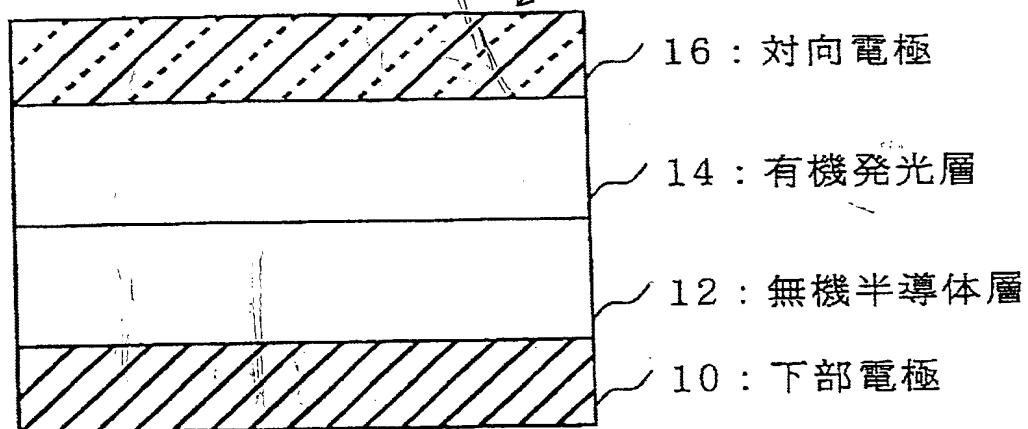
7 請求項1～請求項6のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を、 $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

8 請求項1～請求項7のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層中の局在準位の密度を、 10^{17} cm^{-3} 未満の値としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

9 請求項1～請求項8のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機非縮退半導体層が、Inを主成分として含む酸化物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



100 : 有機EL素子



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-3080, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 8 January, 1993 (08. 01. 93), Full text (Family: none)	1-4
A	JP, 3-210791, A (Hitachi, Ltd.), 13 September, 1991 (13. 09. 91), Full text (Family: none)	1-4
A	JP, 5-41285, A (Ricoh Co., Ltd.), 19 February, 1993 (19. 02. 93), Column 3, lines 9 to 16 (Family: none)	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 3-77299, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 2 April, 1991 (02. 04. 91), Page 2, lower left column, line 7 to page 5, lower right column, line 12 (Family: none)	1-6, 9 7-8
Y A	JP, 2-139892, A (NEC Corp.), 29 May, 1990 (29. 05. 90), Full text ; Fig. 1 (Family: none)	1-6, 9 7-8
Y A	JP, 3-230583, A (Toshiba Corp.), 14 October, 1991 (14. 10. 91), Page 1, lower left column, line 1 to page 6, upper right column, line 15 ; Figs. 1 to 3 & US, 5294810, A & EP, 390551, B1	1-6, 9 7-8
Y A	JP, 8-227614, A (AT&T Corp.), 3 September, 1996 (03. 09. 96), Column 1, line 1 to column 2, line 50 & US, 5628933, A & EP, 707320, A1	5-6, 9 7-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
6 July, 1999 (06. 07. 99)

Date of mailing of the international search report
21 July, 1999 (21. 07. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01874

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] H05B33/22、H05B 33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] H05B33/00 - 33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 3-77299, A (出光興産株式会社) 2. 4月. 1991 (02.04.91) 第2頁左下欄7行-第5頁右下欄12行 (ファミリーなし)	1-6, 9 7-8
Y A	J P, 2-139892, A (日本電気株式会社) 29. 5月. 1990 (29.05.90) 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-6, 9 7-8
Y A	J P, 3-230583, A (株式会社東芝) 14. 10月. 1991 (14.10.91) 第1頁左下欄1行-第6頁右上欄15行, 第1-3図 & US, 5294810, A & EP, 390551, B1	1-6, 9 7-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 99

国際調査報告の発送日

21.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今関 雅子

3 X 9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3372

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 8-227614, A (エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション) 3. 9月. 1996 (03.09.96) 第1欄1行-第2欄50行 & US, 5628933, A & EP, 707320, A1	5-6, 9 7-8
A	J P, 5-3080, A (出光興産株式会社) 8. 1月. 1993 (08.01.93) 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 3-210791, A (株式会社日立製作所) 13. 9月. 1991 (13.09.91) 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 5-41285, A (株式会社リコー) 19. 2月. 1993 (19.02.93) 第3欄9行-16行 (ファミリーなし)	5